

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: **86420290.8**

⑸ Int. Cl.: **C 08 G 77/62, C 04 B 35/56,**
C 04 B 35/00

⑱ Date de dépôt: **25.11.86**

⑳ Priorité: **28.11.85 FR 8517818**

⑺ Demandeur: **RHONE-POULENC SPECIALITES**
CHIMIQUES, "Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace,
F-92400 Courbevoie (FR)

㉑ Date de publication de la demande: **09.09.87**
Bulletin 87/37

⑺ Inventeur: **Lebrun, Jean-Jacques, 24, rue Pierre Brunier,**
F-69300 Caluire (FR)
Inventeur: **Porte, Hugues, 65, rue de Sèze, F-69006 Lyon**
(FR)

㉒ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE ES FR GB GR**
IT LI LU NL SE

⑺ Mandataire: **Cazes, Jean-Marie et al, RHONE-POULENC**
INTERSERVICES Service Brevets Chimie 25, quai Paul
Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

㉓ **Procédé de préparation, en deux étapes, de réticulats d'organopolysilazanes de tenue thermique améliorée pouvant servir notamment comme précurseur céramique.**

㉔ La présente invention concerne un procédé de préparation en deux étapes de réticulats d'organopolysilazanes et/ou d'organopolydisilylsilazanes, caractérisé en ce que dans une première étape on effectue l'aminolyse d'un dichlorosilane et/ou d'un dichlorodisilane et on élimine le chlorure aminé formé, et dans une deuxième étape on fait réagir l'aminolysat obtenu lors de la première étape sur au moins un organosilicié choisi parmi un organochlorosilane, un organochlorodisilane, un organochloropolysilazane et un organochloropolydisilylsilazane présentant au moins trois atomes de chlore par molécule en présence d'une amine tertiaire.

On peut éventuellement avantageusement effectuer une polymérisation cationique sur l'aminolysat obtenu à la première étape.

Les polysilazanes ainsi traités présentent une tenue thermique élevée et sont utilisables notamment comme précurseurs de produits céramiques avec un rendement en produit minéral élevé.

EP 0 235 486 A1

PROCEDE DE PREPARATION, EN DEUX ETAPES, DE RETICULATS
D'ORGANOPOLYSILAZANES DE TENUE THERMIQUE AMELIOREE
POUVANT SERVIR NOTAMMENT COMME PRECURSEUR CERAMIQUE

05 Les organopolysilazanes dénommés par la suite polysilazanes
sont des produits bien connus se présentant sous forme de monomères,
d'oligomères et de polymères cycliques ou linéaires et également sous la
forme de polymères résineux. Ces polysilazanes peuvent être préparés
suivant une large variété de procédés à partir d'une gamme étendue de
10 produits de départ.

Les polysilazanes de départ préparés à partir d'ammoniac sont
généralement appelés ammonolysats et les polysilazanes de départ préparés
à partir d'un composé aminé autre que l'ammoniac comportant un groupe
NH₂ sont appelés aminolysats qui incluent donc les ammonolysats.

15 Ces polysilazanes peuvent être notamment mis en forme et être
pyrolysés sous forme de Si₃N₄, SiC ou leurs mélanges. Pour fabriquer
du nitrure de silicium, il existe une autre voie qui consiste à faire
réagir à haute température et en phase vapeur des chlorosilanes (SiCl₄,
HSiCl₃ et H₂SiCl₂) sur l'ammoniac. Selon cette méthode aboutissant
20 directement à un produit en poudre, il est difficile de fabriquer des
objets en forme, en particulier, de fibres. Par contre, les polysilazanes
peuvent être filés en fibres continues dont la pyrolyse aboutit à des
fibres céramiques.

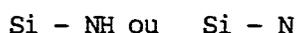
Ils peuvent être mis sous forme de pellicules plus ou moins
25 minces, de pièces massives moulées, et être utilisés comme liant pour
fibre céramique ou fibre de carbone et comme liant de frittage pour
pièces céramiques poreuses.

Il existe toutefois des difficultés pour mettre en forme de
façon aisée et économique ces polysilazanes sous forme de fibres ou de
30 revêtements qui, après pyrolyse, donnent des produits céramiques sous
forme de fibres, de pellicules, de revêtements plus ou moins minces et de
pièces moulées.

En effet les aminolysats de départ préparés selon les méthodes
connues sont généralement sous forme de liquide de viscosité faible ou
35 élevée, ou même à l'état pâteux, allant jusqu'à l'état solide et ils

comportent généralement une teneur qui peut être importante en espèces de faible masse moléculaire susceptibles d'être éliminées lors de la pyrolyse et par conséquent de diminuer d'autant le rendement pondéral en produit céramique ramené au produit de départ.

05 En plus, ces aminolysats, en particulier dans le cas où ils comportent une teneur élevée en silicium difonctionnel (par exemple D^N) ne sont pas suffisamment stables thermiquement lors de la pyrolyse ; ils se dégradent par rupture des liaisons :



10 pour donner naissance à des oligomères volatils diminuant d'autant le rendement pondéral en produit céramique ramené au produit de départ.

Dans le brevet américain US-A 3 853 567 on a essayé de donner une première solution au problème ci-dessus.

15 Selon ce brevet on propose un procédé de fabrication de pièces en forme telles que des fibres comportant du carbure de silicium, du nitrure de silicium ou leurs mélanges avec d'autres produits céramiques, en effectuant un premier traitement thermique à une température comprise entre 200 et 800 °C d'un polysilazane, en vue d'obtenir une résine carbosilazane fusible qui peut être filée à l'état fondu puis pyrolysée à
20 une température comprise entre 800 et 2 000 °C.

Le brevet ci-dessus constitue certes un progrès important mais il présente le double inconvénient de nécessiter un premier traitement thermique à une température pouvant être déjà très élevée (200 - 800 °C) et de travailler un carbosilazane à l'état fondu sous des conditions
25 anhydres et en atmosphère inerte. De plus, le rendement pondéral en céramique peut être insuffisant.

Dans le brevet US-A-4 535 007 on décrit un traitement de polysilazanes obtenus par aminolyse de chorosilanes et d'hexaalkyldisylazane, par des halogénures métalliques ou des
30 chlorosilanes sans aminolyse. Le polymère obtenu contient nécessairement des groupes $R_3\text{SiNH}$ préjudiciables à l'obtention d'un bon rendement en céramique.

Dans la demande de brevet japonais KOKAI 77/160 446, on décrit un procédé de polymérisation d'organopolysilazanes de haut poids
35 moléculaire en utilisant comme catalyseur de traitement des

organopolysilazanes, des terres acides. Ce procédé présente cependant l'inconvénient de nécessiter la séparation du catalyseur solide par filtration impliquant l'emploi de solvant dans le cas de polymères atteignant des viscosités élevées.

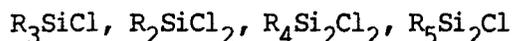
05 Le brevet US-A 3 007 886 décrit un procédé de traitement de polysilazanes par des sels métalliques d'acides monocarboxyliques solubles dans les solvants hydrocarbonés et le brevet US-A 3 187 030 décrit un procédé de traitement de polysilazanes par des sels métalliques particuliers d'acides inorganiques forts, la catalyse étant donc assurée
10 par les cations métalliques jouant le rôle d'acide de Lewis. L'enseignement de ces deux brevets vise donc une réaction de polymérisation par ouverture de liaison silazane.

La présente invention a pour but de proposer un moyen simple, efficace, économique et de mise en oeuvre aisée pour préparer sous des
15 formes les plus diverses (fils, articles moulés, revêtements, pellicules, etc) des polysilazanes qui, lors de leur pyrolyse, à une température comprise entre 1 000 et 2 000 °C donnent des produits céramiques présentant d'excellentes propriétés.

Il est en outre souhaitable et c'est un autre but de la
20 présente invention de pouvoir disposer facilement d'un polysilazane qui soit assez stable à l'hydrolyse et qui conduise par pyrolyse avec un rendement pondéral élevé, à un matériau céramique. Il est nécessaire pour cela que le polysilazane présente lors de la pyrolyse une bonne tenue thermique tout en demeurant solidaire du support à revêtir et à imprégner.

25 Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet un procédé de préparation de réticulats d'organopolysilazanes et d'organopolydisilylsilazane, caractérisé en ce que :

1 °) - On fait réagir au moins un produit choisi parmi un
30 silane ou un disilane de formule :



dans lesquels R est choisi parmi un atome d'hydrogène et un radical hydrocarboné, sur l'ammoniac ou un composé organique comportant au moins un groupe NH_2 et on élimine le chlorure aminé formé.

35 2 °) - On fait réagir l'aminolysat obtenu en 1 °) sur au moins

un composé organochlorosilicié choisi parmi un organochlorosilane, un organochlorodisilane, un organochloropolysilazane et un organochloropolydisilylsilazane présentant au moins 3 atomes de chlore par molécule en présence, de préférence, d'une amine tertiaire, puis on

05 traite le réticulat obtenu par l'ammoniac, ou un composé organique comportant au moins un groupe NH_2 et on élimine le chlorure aminé formé.

Dans ce qui suit la fonctionnalité f des halogénosilanes ou halogénodisilanes de départ et la fonctionnalité moyenne $(f^N)_m$ des aminolysats sont définies de la façon suivante :

10 - Pour les halogénosilanes, la fonctionnalité f est égale au nombre d'halogènes liés directement au silicium, f variant de 0 à 4 :

Exemple : $(\text{CH}_3)_2 \text{SiCl}_2$ $f = 2$.

- Pour les halogénodisilanes, on considère le motif Si-Si comme une entité propre, c'est-à-dire que la fonctionnalité est égale au nombre

15 d'halogènes liés directement à cette entité et peut varier de 0 à 6 :

Exemple : $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiSiCl}_2\text{CH}_3$ $f = 4$.

Dans les aminolysats, on transpose la notion de fonctionnalité en définissant une fonctionnalité $f^N = 1$ apportée par une liaison $\equiv \text{Si-N}$.

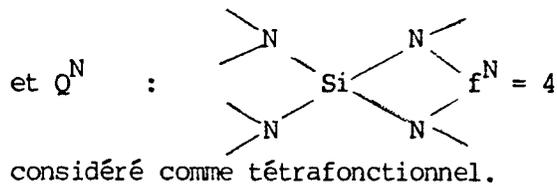
20 Ainsi, dans les aminolysats, du type polysilazane, on distingue les motifs :

M^N : $\text{R}_3 \text{Si-N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} f^N = 1$
considéré comme monofonctionnel

25 D^N : $\text{R}_2 \text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} f^N = 2$
considéré comme difonctionnel

30 T^N : $\text{R Si} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} f^N = 3$
considéré comme trifonctionnel

35



05 Pour les aminolysats du type poly(disilyl)silazane, la fonctionnalité f^N des motifs disilyle est calculée comme celle des halogénodisilanes en considérant les substituants azotés à la place des atomes d'halogène.

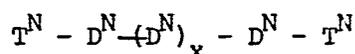
La fonctionnalité moyenne $(f^N)_m$ des aminolysats est
 10 calculée à partir des pourcentages molaires des différents motifs composant l'aminolysat pondérés de leur fonctionnalité propre ; ainsi pour n motifs différents :

$$15 \quad (f^N)_m = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\% \text{ molaire})_i \times f_i}{100}$$

Exemple : aminolysat ayant % molaire $D^N = 60$
 % molaire $T^N = 40$

$$20 \quad (f^N)_m = \frac{60 \times 2 + 40 \times 3}{100} = 2,4$$

Le procédé selon l'invention permet à coup sûr d'obtenir des réticulats de polysilazanes ayant une fonctionnalité moyenne $(f^N)_m$ supérieure strictement à 2, généralement comprise entre 2,1 et 3,0 en
 25 présentant dans leur réseau des noeuds siliciés de type T^N et/ou Q^N en nombre suffisant pour assurer une meilleure stabilité du produit lors de la pyrolyse évaluée par thermogravimétrie dynamique (TGA) en les pyrolysant de la température ambiante (20 °C) à 1 400 °C sous azote avec une vitesse de montée en température de 2 °C/minute. Vis-à-vis des
 30 procédés connus, où l'on effectue l'aminolyse unique et combinée des silanes utilisés lors des étapes 1 °) et 2 °) du procédé de l'invention, le procédé de l'invention présente l'avantage de séparer les étapes de formation du réseau, d'avoir une répartition plus homogène des noeuds siliciés dans le réseau du réticulat conduisant à un meilleur rendement
 35 en céramique avec par exemple création de séquences :



Par ailleurs en procédant selon les deux étapes distinctes 1 °) et 2 °), on obtient au cours de chacune des deux étapes une quantité moindre de chlorure aminé (par exemple NH_4Cl) ce qui permet d'utiliser
 05 beaucoup moins de solvant anhydre (si la réaction d'aminolyse est effectuée en milieu solvant), par rapport aux quantités de solvant utilisé dans les procédés connus où l'on effectue une aminolyse unique et combinée des silanes des étapes 1 °) et 2 °).

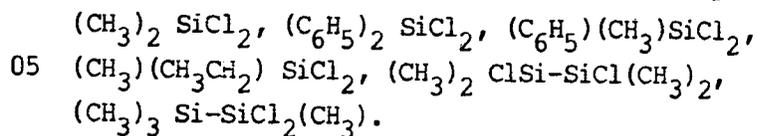
La réaction des organochlorosilanes ou disilanes ou des
 10 chlorosilazanes ou chlorodisilylsilazanes sur les polysilazanes obtenus à la fin de l'étape 1 °) est effectuée en masse ou en milieu solvant comme par exemple le toluène ou l'éther isopropylique de préférence en présence d'une amine tertiaire aliphatique telle que la triméthylamine, la triéthylamine, une amine aromatique telle que la pyridine, la triazine ou
 15 leurs dérivés à une température comprise entre 0 et 160 °C en présence d'un composé organique aminé porteur d'au moins un groupement NH_2 , de préférence l'ammoniac.

Comme exemples de composés comportant au moins un groupement NH_2 et utilisables lors des étapes 1 °) et 2 °) on peut citer la
 20 méthylamine, la cyclopropylamine, l'éthylamine, l'éthylènediamine, l'hexaméthylènediamine, l'aniline, la toluidine.

R peut être un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné aliphatique saturé, de préférence ayant de 1 à 8 atomes de carbone, comme un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle et
 25 octyle ; le radical R peut être également un radical hydrocarboné cyclique saturé ayant de 3 à 7 atomes de carbone comme le radical cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle et cycloheptyle ; R peut être un radical phényle ou arylalkyle comme les radicaux benzyle et phényléthyle, ou un radical alkylaryle comme les radicaux tolyle et
 30 xylyle. R peut être également un radical aliphatiquement insaturé ayant de préférence de 2 à 8 atomes de carbone ; on peut citer les radicaux éthylyne, propylyne, etc , les radicaux vinylyle, allylyle, etc et les radicaux cycloalcénylyle, comme les radicaux cyclopenténylyle, cyclohexénylyle, cyclohepténylyle et cycloocténylyle. Les radicaux méthyle,
 35 vinylyle et phénylyle sont les radicaux préférés. Les radicaux méthyle,

vinyle et phényle sont les radicaux R préférés.

Comme organodichlorosilane ou organodichlorodisilane utilisable seul ou en mélange lors de l'étape 1 °) on peut citer :



Les groupements organiques des composés organochlorosiliciés liés directement aux atomes de silicium utilisables lors de l'étape 2 °) peuvent être des groupes R comme ci-dessus.

10 Lors de cette étape 2 °) on préfère utiliser comme organochlorosiliciés les organochlorosilanes et les organochlorodisilanes et en particulier ceux de formule : $(\text{Vi} : \text{CH}_2 = \text{CH})$, $\text{CH}_3 \text{SiCl}_3$, SiCl_4 , ViSiCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$, HSiCl_3 , $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si-SiCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Si-SiCl}_2\text{CH}_3$, seuls ou en mélanges.

15 Les atomes de chlore des organochloropolysilazanes ou des organochloropolydisilylsilazanes utilisables également à l'étape 2 °) sont portés par des atomes de silicium.

On utilise en outre, de préférence de 0,01 à 5 moles d'organochlorosiliciés de l'étape 2 °) pour une mole d'organochlorosilanes ou organochlorodisilanes de l'étape 1 °).

20 Les réactions d'aminolyse des étapes 1 °) et 2 °) sont bien connues. On peut par exemple citer comme référence pour l'étape 1 °) dans le cas d'un organodichlorosilane le brevet britannique GB-A-881 178 et dans le cas d'un organodichlorodisilane le brevet européen EP-A-75 826.

25 Selon une variante préférée de mise en oeuvre du procédé selon l'invention on effectue en outre entre les étapes 1 °) et 2 °) une polymérisation du polysilazane généralement cyclique obtenu à l'étape 1 °) au moyen d'un catalyseur approprié utilisé en quantité catalytiquement efficace. Selon cette variante le silane et/ou le disilane utilisé à l'étape 1 °) est choisi parmi R_2SiCl_2 et $\text{R}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$.

30 Cette polymérisation homogène ou hétérogène peut être effectuée notamment en suivant l'enseignement de la demande de brevet japonais KOKAI 77/160 446 précitée par traitement des terres acides par exemple du type Tonsil[®] ou Actisil[®], ou de la montmorillonite lavée à l'acide

sulfurique, ou à l'aide d'un catalyseur du type Sphérosil[®] formé d'un support minéral poreux recouvert d'une pellicule polymérique porteur de groupement sulfonique ou phosphonique comme par exemple décrit dans le brevet français FR-A-2 505 850.

05 Cette polymérisation peut être également effectuée par traitement du polysilazane par des sels métalliques d'acides monocarboxyliques solubles dans les solvants hydrocarbonés conformément à l'enseignement de US-A-3 007 886 ou par des sels métalliques particuliers d'acides inorganiques forts jouant le rôle d'acide de Lewis, conformément
10 à l'enseignement de US-A-3 187 030.

Toutefois le catalyseur de polymérisation préféré est choisi parmi HClO_4 et $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Ce catalyseur est généralement utilisé à des concentrations comprises entre 1 ppm et 10 000 ppm d'acide ramené au polysilazane de
15 départ et de préférence entre 10 ppm et 5 000 ppm.

La température de polymérisation est comprise entre 20 °C et 180 °C, de préférence entre 120 °C et 160 °C.

La réaction peut être conduite en masse, ce qui représente un net avantage. On peut toutefois utiliser un solvant organique tel que le
20 toluène, le chlorure de méthylène, le benzène, le xylène, l'hexane, l'heptane, etc La réaction peut être conduite à pression atmosphérique, sous pression ou sous pression réduite. La durée de la réaction est bien entendu fonction de la concentration en catalyseur et de la température de la réaction. Pour une température comprise entre 120
25 et 160 °C et une concentration en acide comprise entre 10 et 5 000 ppm, la durée de la polymérisation est avantageusement comprise entre 30 minutes et 30 heures.

Cette polymérisation intermédiaire entre les étapes 1 °) et 2 °) permet d'améliorer la qualité du réseau du réticulat polysilazane
30 qui se comporte mieux lors de la pyrolyse.

Dans l'application revêtement, pellicules, couches minces, la composition organopolysilazane obtenue selon le procédé de l'invention est de préférence utilisée sans solvant. Dans ce cas, on choisit une viscosité à 25 °C comprise entre 10 et 5 000 mPa.s, de préférence entre
35 100 et 1 000 mPa.s.

Des viscosités supérieures peuvent être utilisées, mais il est alors nécessaire quand on veut utiliser les compositions pour enduire ou imprégner un support, de solubiliser la composition dans un solvant organique compatible avec les polysilazanes comme le benzène, le toluène, 05 l'hexane, le cyclohexane, l'éther isopropylique, l'éther éthylique, le dichlorométhane et le chlorobenzène.

Dans l'application fibres on doit utiliser des viscosités supérieures à 5 000 mPa.s. On peut opérer sans solvant à l'état fondu ou en solution, la réticulation s'effectuant à la sortie de la filière par 10 passage dans un four et/ou sous rayonnement (UV, faisceaux d'électron).

La composition polysilazane obtenue selon le procédé de l'invention peut contenir en outre des charges de préférence choisies parmi SiO_2 , Si_3N_4 , SiC , BN , B_2O_3 , B_4C , AlN , Al_2O_3 , Al_4C_3 , TiN , TiO_2 , TiC , ZrO_2 , ZrC , VO_2 etc

15 Elle peut également servir de matrice pour des fibres céramiques réalisées notamment en SiC , SiO_2 , Si_3N_4 , B_4C etc

Elle est particulièrement utile pour revêtir ou imprégner des supports rigides ou souples en métal ou en fibres céramiques.

Les supports recouverts ou imprégnés de la composition durcie, 20 ou les fibres, peuvent subir immédiatement ou ultérieurement un traitement de pyrolyse de préférence sous vide ou sous pression ou sous atmosphère inerte avec une montée en température allant de la température de réticulation à 1 500-2 000 °C, suivant la nature de la céramique ou du liant désirée.

25 La composition silazane obtenue suivant le procédé de l'invention permet donc de faire des demi-produits intermédiaires pouvant être conservés à l'air ambiant et qui peuvent être ultérieurement pyrolysés.

Ceci constitue donc un procédé particulièrement avantageux pour 30 déposer ou imprégner sur un support une matière céramique, et pour obtenir des fibres de céramique et des liants de frittage.

Dans les exemples suivants, illustrant l'invention sans en limiter la portée, on analyse les polysilazanes obtenus, éventuellement traités catalytiquement entre les étapes 1 °) et 2 °), par 35 thermogrammétrie dynamique (TGA) en les pyrolysant de la température

ambiante (20 °C) à 1 400 °C sous azote avec une vitesse de montée en température de 2 °C/minute. On indique dans les exemples le rendement TGA (% en poids de résidu solide à 1 400 °C).

La viscosité est mesurée à 25 °C et est donnée en mPa.s. De plus dans les formules Me = CH₃. Les réactions d'ammonolyse et de coammonolyse sont effectuées dans un premier réacteur I de 3 litres de forme cylindrique (muni d'une double enveloppe pour refroidir le volume réactionnel). Le réacteur est surmonté d'un condenseur de gaz. L'agitation mécanique est assurée par deux turbines RUSHTON[®] (une turbine à pales droites, une turbine à pales inclinées) disposées le long de l'arbre d'agitation. L'introduction de gaz N₂ et NH₃ se fait par l'intermédiaire d'un tube fin plongeant dans la solution de façon à faire apparaître NH₃ juste sous la première turbine d'agitation. En fin d'ammonolyse le mélange réactionnel est soutiré et est introduit dans un deuxième réacteur II muni d'une agitation mécanique (turbine RUSHTON[®] à pales droites) et d'un lit filtrant (porosité moyenne 10 µm). Les ammonolysats sont filtrés et les solvants de rinçage sont introduits dans un troisième réacteur III de 6 litres muni d'une double enveloppe et d'une agitation mécanique, d'une turbine de RUSHTON[®] à pales droites. Ce réacteur où l'on effectue éventuellement le traitement catalytique entre l'étape 1 °) et l'étape 2 °) est inerté sous N₂ ou mis sous vide (25 mbar).

L'ensemble de l'installation est mis sous atmosphère inerte plusieurs heures avant la manipulation. L'ensemble de la réaction, ammonolyse, filtration, évaporation du solvant se fait sous azote sec. Les produits obtenus sont placés dans des flacons étanches inertés à l'azote et conservés, pesés, manipulés sous boîte à gants inertée à l'azote.

Dans ce qui suit, sauf mentions contraires, les pourcentages indiqués sont en poids.

- EXEMPLE COMPARATIF 1 :

On utilise comme polysilazane obtenu à la fin de l'étape 1., celui obtenu de façon connue par réaction du diméthylchlorosilane sur l'ammoniac. L'hexaméthylcyclotrisilazane appelé D₃^N est rectifié et

on récupère la fraction dont le point d'ébullition est de 188 °C et le point de fusion - 10 °C. On le sèche sur CaCl_2 . Ce D_3^{N} présente un rendement TGA à 1 400 °C proche de 0.

05 - EXEMPLE COMPARATIF 2 :

4,2 moles de D_3^{N} (920 g) obtenu à l'exemple comparatif 1 sont polymérisés dans le réacteur III par $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1 800 ppm) en masse à 120 °C pendant 6 heures. Le rendement en polymère est de 57 % (525 g) après microdévolatilisation (1,3 mbar à 175 °C pendant 10 30 minutes). Le polymère obtenu est un liquide visqueux dont la viscosité à 25 °C est de 360 mPa.s qui présente un rendement TGA de 8 %.

- EXEMPLE COMPARATIF 3 :

On effectue suivant le mode opératoire de l'exemple comparatif 15 1 l'ammonolyse directe de 149,5 g de MeSiCl_3 (1 mole) et de 129 g de Me_2SiCl_2 (1 mole), soit une composition théorique devant fournir un réticulat polysilazane de fonctionnalité $(f^{\text{N}})_m = 2,5$. Après ammonolyse, filtration et évaporation du solvant comme décrit à l'exemple comparatif 1 on récupère 125 g d'un réticulat visqueux (300 mPa.s), soit 20 un rendement pondéral de la réaction proche de 90 %. L'analyse RMN^{29}Si de ce réticulat indique une $(f^{\text{N}})_m$ réelle de 2,48. Ce rendement TGA de ce réticulat est de 33 %.

- EXEMPLE COMPARATIF 4 :

25 On effectue, suivant le mode opératoire de l'exemple comparatif 1, l'ammonolyse directe de 29,9 g de MeSiCl_3 (0,2 mole) et 232 g de Me_2SiCl_2 (1,8 mole), soit une composition théorique devant fournir un réticulat polysilazane de fonctionnalité $(f^{\text{N}})_m = 2,1$. Après ammonolyse, filtration et évaporation du solvant comme décrit à l'exemple comparatif 1, on récupère 139 g (soit un rendement pondéral de 96 %), de 30 polysilazane réticulé de faible viscosité (= 40 mPa.s). L'analyse RMN^{29}Si du réticulat indique une $(f^{\text{N}})_m$ réelle de 2,11. Le rendement TGA de ce réticulat n'est que de 12 %.

- EXEMPLE 5 :

On traite 548 g (2,5 moles) de D_3^N obtenu à l'exemple comparatif 1 par 548 g (2,5 moles) de méthylchlorodisilane de formule moyenne $Me_{2,48}Si_2Cl_{3,52}$ en présence de 831 g de pyridine (10,5 moles) et 1 litre de toluène anhydre dans le réacteur I. On vise donc une $(f^N)_m$ théorique du réticulat polysilazane $(f^N)_m = 2,38$.

Le mélange réactionnel est chauffé deux heures à 110 °C sous azote. La solution est refroidie à 20 °C et on fait barboter un courant de NH_3 ($5 \text{ cm}^3/\text{s}$) pendant une heure trente. La température est maintenue à 20 °C à l'aide d'un bain eau + glace. Après refroidissement à 0 °C, le précipité de NH_4Cl est éliminé dans le réacteur II. Le toluène est éliminé sous vide (2 mbar à 70 °C). On récupère un produit visqueux légèrement jaune et trouble de viscosité 3 500 mPa.s à 25 °C avec un rendement de 74 %. L'analyse RMN²⁹Si indique une $(f^N)_m = 2,36$. Le rendement TGA est de 54 %.

Bien qu'inférieur à la $(f^N)_m$ de l'exemple comparatif 3, le rendement TGA de cet essai est supérieur à celui de l'exemple 3. Ceci dénote d'une meilleure répartition des motifs trifonctionnels au sein du réseau du réticulat.

- EXEMPLE 6 :

On traite, suivant le mode opératoire de l'exemple 5, 548 g (2,5 moles) de D_3^N par 529 g (2,5 moles) de $C_6H_5SiCl_3$, soit une fonctionnalité $(f^N)_m$ théorique égale à 2,25 en présence de 712 g de pyridine (9 moles) et 1 litre de toluène anhydre dans un réacteur de 5 litres. On récupère un réticulat blanc visqueux de viscosité 5 000 mPa.s à 25 °C avec un rendement de 80 %. L'analyse RMN²⁹Si du réticulat indique une $(f^N)_m = 2,24$. L'analyse TGA du produit donne 48 % de résidu solide à 1 400 °C.

Bien qu'inférieur à la $(f^N)_m$ de l'exemple comparatif 3, le rendement TGA de cet essai est supérieur à celui de l'exemple 3. Ceci dénote d'une meilleure répartition des motifs trifonctionnels au sein du réseau du réticulat.

Les résultats des exemples 5 et 6 comparés à ceux des exemples comparatifs 1 et 2 illustrent la nécessité d'incorporer des noeuds

siliciés de fonctionnalité supérieure ou égale à 3 pour réticuler efficacement le polymère et apporter une bonne stabilité thermique du réseau.

05 - EXEMPLE COMPARATIF 7 :

365 g de D_3^N (1,67 mole) polymérisé suivant l'exemple comparatif 2 sont introduits dans le réacteur I en présence de 64,5 g de Me_2SiCl_2 (0,5 mole), soit une fonctionnalité $(f^N)_m$ théorique = 2,0. et 152 g de NEt_3 (1,5 moles) et 400 cm^3 de toluène

10 sec.

Le mélange réactionnel est chauffé 2 heures à 60 °C sous azote. Après avoir refroidi la solution à 20 °C on fait barboter de l'ammoniac (5 cm^3/s pendant 1 heure) dans la solution. La température de 20 °C est maintenue à l'aide d'un bain eau + glace. Après refroidissement à 0 °C,

15 le précipité de NH_4Cl est filtré dans le réacteur II et le toluène est éliminé sous vide (2 mbar à 70 °C), on récupère le produit qui est une huile limpide de viscosité 340 mPa.s. Le rendement de la réaction est de 92 %.

Le produit obtenu ne donne un rendement TGA que de 2 %.

20 Cet exemple comparatif montre bien que l'emploi d'un silane dichloré à l'étape 2 °) ne provoque pas la réticulation du D_3^N polymérisé.

- EXEMPLE 8 :

25 Dans cet exemple, on suit le mode opératoire de l'exemple comparatif 7 sauf que l'on remplace Me_2SiCl_2 par 108,5 g de méthylchlorodisilane de formule moyenne $Me_{2,48}Si_2Cl_{3,52}$ (mélange de $Me_2Si_2Cl_4$, $Me_3Si_2Cl_3$ et $Me_4Si_2Cl_2$), soit une fonctionnalité $(f^N)_m$ théorique = 2,10, 166,2 g de pyridine

30 (2,1 moles) et 500 cm^3 de toluène. La température est portée à 110 °C.

Après élimination de NH_4Cl et du toluène on récupère un réticulat légèrement jaune de viscosité à 25 °C de 2 500 mPa.s avec un rendement de 91 % et ayant une $(f^N)_m = 2,10$ d'après l'analyse RMN²⁹Si.

35 Le réticulat a un rendement TGA de 58 %.

Bien qu'égal à la $(f^N)_m$ de l'exemple comparatif 4 le rendement TGA de cet essai est nettement supérieur à celui de l'exemple comparatif 4, ceci dénote d'une répartition plus homogène des motifs trifonctionnels au sein du réseau polysilazane formé.

05 Ceci indique que le réticulat a été profondément modifié et que l'incorporation de motifs Si-Si de fonctionnalité f supérieure ou égale à 3 a permis de transformer le polymère en réseau ayant une meilleure tenue à la température.

10 - EXEMPLE 9 :

Dans cet exemple, on suit le mode opératoire de l'exemple comparatif 7 sauf que le méthylchlorodisilane est remplacé par 106 g (0,5 mole) de $C_6H_5SiCl_3$, soit une fonctionnalité $(f^N)_m$ théorique = 2,1 et 143 g (1,8 moles) de pyridine dans 500 cm³ de 15 toluène. La température du mélange est portée à 110 °C.

Après élimination de NH_4Cl et du toluène on récupère un produit visqueux de viscosité 1 400 mPa.s légèrement trouble avec un rendement de 94 %. L'analyse par RMN du ²⁹Si et RMN du proton indique que 4,7 % des motifs R liés au silicium sont des phényle (pour une 20 théorie de 4,6 %) et on peut calculer une $(f^N)_m = 2,10$. Ceci confirme la bonne incorporation des motifs C_6H_5-Si- dans le réseau final de fonctionnalité moyenne d'environ 2,1.

Le rendement TGA du réticulat est de 40 %. Bien qu'égal à la 25 $(f^N)_m$ de l'exemple comparatif 4 le rendement TGA de cet essai est nettement supérieur à celui de l'exemple comparatif 4, ceci dénote d'une répartition plus homogène des motifs trifonctionnels au sein du réseau polysilazane formé.

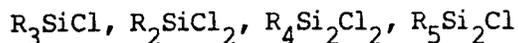
30

35

REVENDEICATIONS

1. - Procédé de préparation de réticulats d'organopolysilazanes et d'organopolydisilylsilazanes, caractérisé en ce que :

05 1 °) - On fait réagir au moins un produit choisi parmi un silane ou un disilane de formule :



dans lesquels R est choisi parmi un atome d'hydrogène et un radical hydrocarboné sur l'ammoniac ou un composé organique comportant au moins un groupe NH_2 et on élimine le chlorure aminé formé.

10 2 °) - On fait réagir l'aminolysat obtenu en 1 °) sur au moins un composé organochlorosilicié choisi parmi un organochlorosilane, un organochlorodisilane, un organochloropolysilazane et un organochloropolydisilylsilazane présentant en moyenne au moins 3 atomes de chlore par molécule et dont les radicaux organiques ont la même
15 signification que le radical R de l'étape 1 °), puis on traite le réticulat par l'ammoniac, ou un composé organique comportant au moins un groupe NH_2 et on élimine le chlorure aminé formé.

2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction de l'étape 2 °) s'effectue en présence d'une amine tertiaire.

20 3. - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'étape 2 °) est effectuée en masse ou en solution à une température comprise entre 0 et 160 °C.

4. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R est choisi parmi les radicaux
25 méthyle, vinyle et phényle.

5. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise de 0,01 à 5 moles, de préférence de 0,1 à 1 d'organochlorosilicié de l'étape 2 °) pour une mole d'organochlorosilane ou d'organochlorodisilane de l'étape 1 °).

30 6. - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on utilise lors de l'étape 1 °) un silane choisi parmi R_2SiCl_2 et $R_4Si_2Cl_2$ et on effectue en outre entre les étapes 1 °) et 2 °) une polymérisation de l'aminolysat obtenu à l'étape 1 °) par une quantité catalytiquement efficace d'un catalyseur
35 approprié.

7. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on effectue une polymérisation homogène en masse ou dans un solvant organique en présence d'un catalyseur acide choisi parmi HClO_4 et $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

05 8. - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acide utilisé a une teneur comprise entre 1 et 10 000 ppm par rapport au poids de l'aminolysat de départ.

9. - Polysilazane susceptible d'être obtenu par la mise en oeuvre d'un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications
10 1 à 8.

15

20

25

30

35

0235486

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 86 42 0290

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	US-A-3 036 019 (H.M. MOLOTSKY) * Revendications 1,4; colonne 4, lignes 4-43 * ---	1	C 08 G 77/62 C 04 B 35/56 C 04 B 35/00
A	US-A-4 312 970 (J.H. GAUL) * Revendication 1; colonne 2, lignes 11-14 * ---	1	
A	US-A-4 404 153 (J.H. GAUL) * Revendication 1; colonne 2, lignes 12-14 * ---	1	
A	FR-A-2 140 123 (DOW CORNING CORP.) * Revendication 1; page 4, lignes 6-19 * -----	1	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) C 08 G C 08 L C 07 F C 04 B
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 27-04-1987	Examineur DEPIJPER R.D.C.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			